

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23651095

研究課題名（和文）一次元量子水素の直接観察／経路積分による理論モデル化

研究課題名（英文）Modeling of One-dimensional Quantum Hydrogen by Path Integral Formalism

研究代表者

田中 秀樹 (TANAKA HIDEKI)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：80376368

研究成果の概要（和文）：多孔性配位高分子 $[\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (PCP 1)の一次元細孔内に制約された H_2 および D_2 分子について、放射光(SPring8 BL02B2 ビームライン)による粉末X線構造解析、低温吸着等温線測定、およびFeynmanの経路積分法を用いた分子シミュレーションを実施した。これらの実験・分子シミュレーションにより、一次元系において分子の位置不確定性により発現する量子力学的効果を観測することに成功した。

研究成果の概要（英文）：One-dimensional system of confined H_2 and D_2 in the porous coordination polymer $[\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (PCP 1) was investigated by the powder X-ray structural analysis with synchrotron radiation (SPring8, BL02B2 beamline), low temperature adsorption measurement, and molecular simulation based on the Feynman path integral formalism. Quantum effects due to the uncertainty of the position of a confined molecule were successfully observed for the one-dimensional system of confined H_2 and D_2 in PCP 1.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,800,000	540,000	2,340,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：一次元量子水素・X線回折測定・経路積分

1. 研究開始当初の背景

一次元系は特異な構造物性を発現し得る魅力的な系である。例えば、1995年にBeenakkerらは井戸型ポテンシャル $-\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$)を持つ一次元細孔(細孔径 d_p)に吸着した剛体球分子(直径 σ)を仮定し、細孔径と分子直径との差($d_p - \sigma$)が熱de Broglie波長 λ ($= (h^2 / 2\pi m k_B T)^{1/2}$, h : プランク定数, m : 分子質量, k_B : ボルツマン定数, T : 温度)と同程度になる時、細孔半径方向の分子の並進運動エネルギー E が顕著に量子化されることを予測している。すなわち、ゼロ点エネルギー E_0 を無視することができなくなり、分子が細孔内において受ける相互作用ポテンシャルは $E_0 - \varepsilon$ となって古典論による議論が不可能となる。こ

のような量子分子の一次元系は、研究の歴史も浅く、これまでにない新規構造物性をもたらす可能性を秘めた系であると言える。温度 $T = 20$ Kにおける水素分子の熱de Broglie波長は $\lambda = 0.28$ nmであり、古典水素分子の有効径を $\sigma = 0.3$ nmとするならば、Beenakkerらの理論により、細孔径 $d_p = 0.6$ nm未満の一次元細孔において水素分子の量子性を無視することができなくなる。また驚くべきことに、 $T = 77$ Kにおいても $\lambda = 0.14$ nmとなり、 $d_p = 0.4$ nm程度であれば十分に量子力学的効果を観測できることになる。研究代表者は、そういった理想的な一次元細孔を持つ多孔体として、スクアリン酸(C_4O_4)を配位子とする多孔性配位高分子 $[\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (PCP 1)を見出した。PCP

1 は 0.34×0.34 nmの四角柱状一次元細孔を有しており、水素分子が一次元に配列することが期待される魅力的な系である。

2. 研究の目的

粉末X線回折パターンのMEM/Rietveld解析によって、多孔性配位高分子PCP **1** の一次元細孔内に制約されたH₂およびD₂分子の電子密度プロファイル(EDP)を求め、量子力学的効果により発現する位置不確定性を直接観察することを目的としている。これにより、量子分子の一次元系における新規構造物性の発見を目指し、通常、困難である水素同位体分子のX線構造解析を放射光(SPring8 BL02B2 ビームライン)を用いることとした。また、Feynmanの経路積分法を用いた理論計算・分子シミュレーションを実施し、実験結果と比較検討することで、現象の理解および理論モデルの構築を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 粉末 X 線構造解析

一次元細孔内に制約された水素分子の位置不確定性を粉末X線回折測定によって直接観測し、その量子状態の情報を得る。位置不確定性の直接観測とは、ここでは、粉末X線回折パターンのMEM/Rietveld解析を行うことにより水素分子の電子密度プロファイル(EDP)を得ることを指す。MEM法は情報理論に基づく最大エントロピー法を結晶構造解析に応用したもので、X線回折パターンに合うように物質のEDPを求めるモデルフリーな解析法であり、Rietveld法は予備的な構造モデルを基に、X線回折パターンに合うように最小自乗法によって構造を精密化する構造解析法である。MEM/Rietveld解析法はその両者を組み合わせることで電子レベルの結晶構造解析を可能とする新規解析手法である。また、一次元系における量子力学的効果を定量的に議論するため、古典力学的に分子間相互作用が等しい同位体を対象とすることに着目し、H₂およびD₂吸着において生じる量子力学的効果の差異を測定する。すなわち、MEM/Rietveld解析によってPCP **1** 内のH₂およびD₂のEDPをそれぞれ求めることが可能となれば、質量の小さなH₂のEDPが、その大きな位置不確定性によってD₂よりもブロードなものとなるはずであり、量子力学的効果発現の証左とすることができる。ここで、従来、

水素原子のような軽元素からなる物質の構造解析には中性子回折測定が用いられる。しかし、H原子核の非干渉性散乱断面積はD原子核よりも極めて大きいため、H原子をD原子に置換したサンプルが回折測定に用いられる。すなわち、本研究目的に関して中性子回折測定は不向きであって、原子核が異なる同位体(H, D)において、同じ電子によって回折されるX線を用いた回折測定こそ、実験手段として相応しい。また、常識的にH₂、D₂分子は電子数が小さく、X線回折測定は不可能とされるが、SPring8の高輝度X線を用いることによって、それが可能となる。

(2) 低温水素吸着等温線測定

PCP **1** へのH₂およびD₂吸着等温線測定(20~100 K)を行う。測定には研究代表者が独自に開発した極低温クライオスタットおよび自動吸着測定装置からなる現有のシステムを用いる。このクライオスタットはGifford-McMahon(GM)冷凍機を搭載したもので、温度制御範囲: 4.2~423 K, 温度安定性: ± 0.01 K未満の性能を有する。得られた各温度における吸着等温線にクラウジウス-クラペイロン式を適用することにより等量吸着熱を評価する。この等量吸着熱データは、分子シミュレーションにおけるPCP **1** のモデル構造の構築において、水素分子との相互作用パラメーターの決定に利用する。また、吸着量の温度依存性および分子質量依存性を測定することにより、量子力学的効果をマクロ量として評価する。

(3) 分子シミュレーション

吸着等温線測定および粉末 X 線回折測定・MEM/Rietveld 解析結果と、分子シミュレーションとを比較検討する事で、現象の理解および理論モデルの構築を行なう。

PCP **1** の構造モデルには(1)において得られる結晶構造を用いる。また、PCP **1** のフレームワークの Force Filed にはUFFを用いる。ここで、UFFは必ずしも万能ではなくパラメーターのリファインが必要となる。そこで、「(1) 低温水素吸着等温線測定」において得られるヘンリー定数および等量吸着熱を再現できるようパラメーターのチューニングを行なう。

分子シミュレーションには、量子系を取り扱うため、Feynman の経路積分(PI)法を適用したグランドカノニカルモンテカルロ(PI-GCMC)法を用いる。

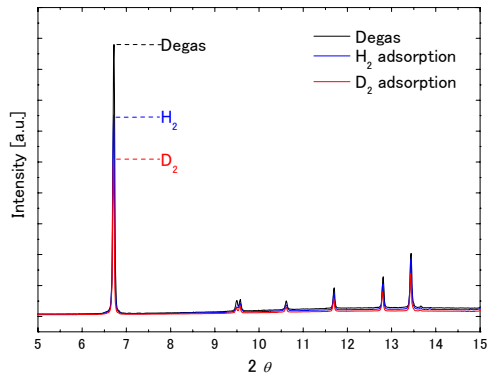


Fig. 1 多孔性配位高分子 $[\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ の粉末X線回折パターン(温度 20 K)

4. 研究成果

SPring8 BL02B2 ビームラインにおいて, in situ による X 線回折パターンの測定を行った(波長 0.078 nm)。実験は, まず PCP 1 を 0.4 mm のガラスキャピラリーに入れ, これをガス導入用ホルダーに接続し, 真空下, 423 K で 30 min の脱ガスを行なった。その後, He ガス吹き付けによって各温度 15, 30, 50, 70 K まで冷却し, X 線回折パターンの測定を行った。各温度における X 線回折パターンの Le Bail 解析を行ったところ, 格子定数の変化は 1%未満であったことから, Ca 錯体の収縮は無視できるほど小さいことが明らかになった。続いて, 水素ガスを圧力 100 kPa まで導入し, 各温度 15, 30, 50, 70 K における X 線回折パターンの測定を行った。さらに再度の脱

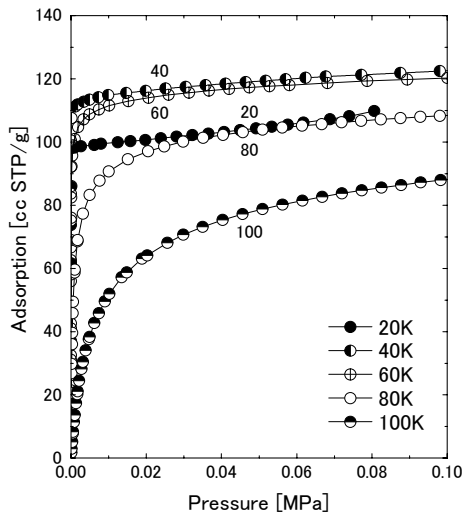


Fig. 2 多孔性配位高分子 $[\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ への H_2 吸着等温線

ガス操作を行なった後, 重水素ガス 100 kPa を導入し, 同様な測定を行った。Fig. 1 に 15 K

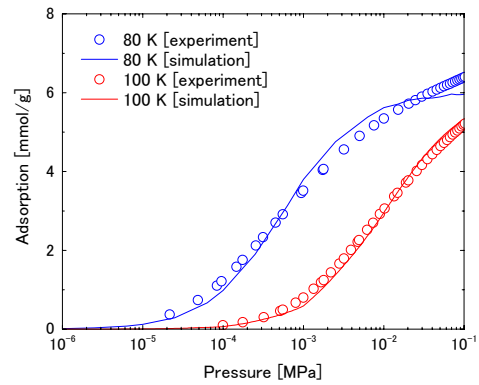


Fig. 3 実験および分子シミュレーションによる多孔性配位高分子 $[\text{Ca}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]_n$ への水素吸着等温線の比較

における Ca 錯体の X 線回折パターン(脱ガス後, 水素吸着後, および重水素吸着後)を示す。Fig. 1 によると分子の吸着によって全ての反射強度が大幅に低下する一方で, 反射角はシフトしていない事が分かる。即ち, 分子の吸着前後において Ca 錯体のフレームワーク構造はほとんど変化せず, 分子の吸着に伴う電子密度分布のコントラストの低下が反射強度の低下をもたらしていると考えられる。ここで, 水素と重水素の吸着後において反射強度が大きく異なることが特徴的と言える。これは, 細孔内における重水素密度が水素よりも高いことを示唆しており, 量子力学的効果によるものと考えられる。量子力学的効果とは, 前述のように, 原子核の量子化に伴う位置不確定性の発現に起因するもので, 一对の分子間に働く相互作用ポテンシャルの減少, および平衡分子間距離(または有効分子径)の増大をもたらす。つまり, 分子質量の大きな重水素の方が細孔内においてより強く相互作用を受けるため, 水素よりも吸着密度が大きくなったものと考えられる。また, 各 X 線回折パターンの Le Bail 解析を行ったところ, 温度 70 K では, degas 後, 水素吸着後, および重水素吸着後の各反射における構造因子の相対比が完全に一致した。一方, 温度が 50 K 以下となると, degas 後, 水素吸着後, および重水素吸着後の各状態において, 構造因子の相対比がそれぞれ異なる反射が見られるようになることが分かった。このことは, Ca 錯体の細孔内で吸着分子の配置がより規則的となり, かつ水素と重水素で異なる構造となることを示唆している。

PCP 1 への水素吸着等温線測定を行ったところ、温度 40–60 Kにおいて水素吸着量(0.1 MPa)が最大値を取る一方、温度 20 Kにおける吸着量はそれよりも小さくなる特異な現象を見出した(Fig. 2)。つまり、バルク水素流体の臨界点(33 K)よりも高い温度 60 K (0.1 MPa)において吸着水素が異常に高密度化されている他、20 Kでは量子力学的効果が極めて顕著になることを示唆している。事実、結晶学的に計算したPCP 1 の細孔容量(0.18 ml/g)から 60 Kにおける吸着水素密度を計算すると 60 kg/m^3 (60 K, 0.1 MPa)となり、液体水素密度 70.8 kg/m^3 (20.2 K, 0.1 MPa)の 85%にまで達している。ここで、温度 60 Kにおけるバルク水素流体が密度 60 kg/m^3 となるためには 20 MPaにまで加圧する必要がある。即ち、PCP 1 のナノ細孔は水素流体を 200 倍にまで圧縮するだけのポテンシャル場を有していることになる。

以上の X 線回折測定および低温吸着測定による情報を基に、分子間相互作用パラメータのチューニングを実施し、PI 法に基づく分子シミュレーションを行なった。その結果の一部を Fig. 3 に示す。Fig. 3 は、PCP 1 への水素吸着等温線 (温度 80 K および 100 K) を PI-GCMC 法により計算したものであるが、良好に吸着等温線を再現できていることが分かる。また、Fig. 4 は PI-GCMC シミュレーションにより得られたスナップショットである (温度 20 K)。このスナップショットによると、PCP 1 の c 軸に沿って水素分子が一行に配向していることが分かる。このように、量子水素の一次元系が実現されていることを明らかとすることと同時に、分子の位置不確定性により発現する量子力学的効果を観測することに成功することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

- 1) 田中 秀樹, 真木 晶, 中村 和彦, 西原 洋知, 山本 健太郎, 京谷 隆, 宮原 稔, “分子シミュレーションによるゼオライト鋳型炭素の合成とその応用可能性,” 第 4 回化学工学 3 支部合同福井大会, 2011 年 12 月 9 日, 福井
- 2) 田中 秀樹, 真木 晶, 西原 洋知, 山本 健太郎, 京谷 隆, 宮原 稔, “ゼオライト鋳型炭素の分子モデリングおよび吸着挙動

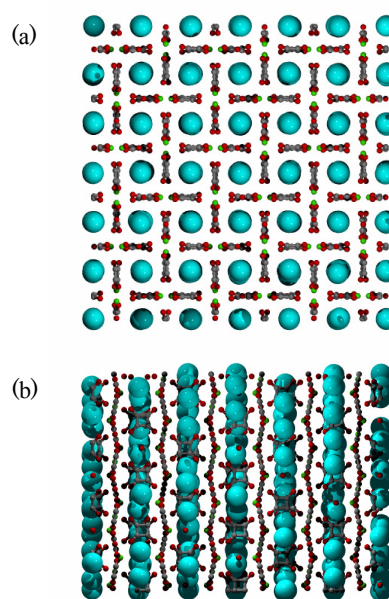


Fig. 4 PCP 1 中の H₂ のスナップショット : (a) c 軸, (b) a 軸

シミュレーション,” 化学工学会 第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月 14 日, 名古屋

- 3) H. Tanaka, N. Nishiyama, T. Nishino and M. T. Miyahara, “Modeling Capillary Condensation in Mesoporous Silica with Surface Roughness,” 9th International Symposium on the Characterization of Porous Solids, June 7, 2011, Dresden, Germany

[図書] (計 1 件)

服部 義之, 田中 秀樹:「炭素物質とナノカーボンが形成する表面と空間の化学」(分担執筆), 「炭素学」, 田中 一義, 東原 秀和, 篠原 久典 編, 化学同人, pp.293-314 (2011)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/2koza/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 秀樹 (TANAKA HIDEKI)
京都大学・工学研究科・講師
研究者番号 : 80376368